

ЛИТЕРАТУРА

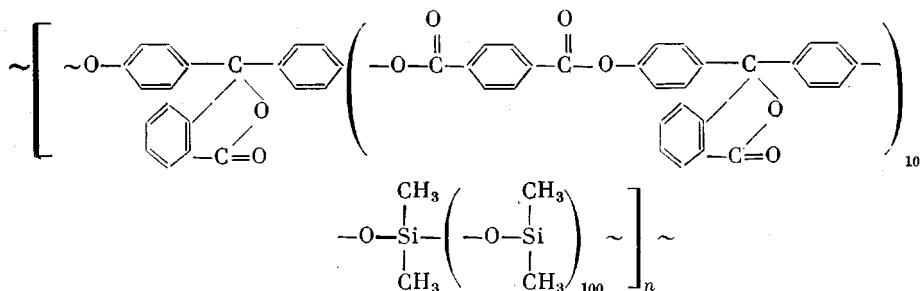
1. Н. Н. Мельников, Е. Г. Новиков, Б. А. Хаскин, Химия и биологическая активность дипиридилов и их производных, «Химия», 1975.
2. A. Factor, G. E. Heinsohn, J. Polymer Sci., B9, 289, 1971.
3. A. Rembaum, V. Hadek, S. P. S. Yen, J. Amer. Chem. Soc., 93, 2532, 1971.
4. T. D. Andrews, G. D. Short, J. T. Northwich, Пат. США 3671250, 1972; Изобретения за рубежом, 1972, вып. 26, стр. 13.
5. J. J. Ponjee, H. T. Van Dam, C. J. Schoot, Пат. США 3912368, 1975; Изобретения за рубежом, 1975, вып. 31, стр. 24.
6. M. S. Simon, P. T. Moore, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1, 1975.
7. В. Ф. Иванов, А. Д. Гришина, Б. И. Шапиро, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1383.
8. В сб. Новые проблемы физической органической химии под ред. И. П. Белецкой, «Мир», 1969, стр. 36.
9. A. S. Hopkins, A. Ledwith, M. F. Stum, Chem. Commun., 1970, 494.
10. N. M. D. Brown, D. J. Cowley, W. J. Murphy, Chem. Commun., 1973, 592.

УДК 541.(64+14)

ОБ ИЗМЕРЕНИИ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ФОТОДЕСТРУКЦИИ БЛОК-СОПОЛИМЕРА «СИЛАР 10 : 100»

Сайд-Галиев Э. Е., Никитин Л. Н., Рафикова А. С.

Ранее в литературе были опубликованы данные по фотодеструкции полисилоксанов [1–5] и полиарилатов [6–8]. В данной работе впервые изучали фотодеструкцию полиарилат-диметилсилоксанового 10 : 100 блок-сополимера полиблочного строения



Измерены квантовые выходы летучих продуктов при фотолизе в твердой фазе.

Синтезированный блок-сополимер * дважды переосаждали из раствора в хлороформе в метанол и сушили на воздухе, затем в вакууме при 80°. Характеристическая вязкость в хлороформе при 25° 0,5.

Ультратонкие пленки блок-сополимера толщиной 0,6±0,2 мкм наносили на стеклянные пластины методом напыления из разбавленного раствора и после сушки помещали в плоские кварцевые ампулы, откачивали до 10⁻⁵ тор и затем облучали светом с длиной волны λ=253,7 нм от лампы БУВ-30П. Интенсивность падающего света $I_0=0,53 \cdot 10^{16}$ кванг·см⁻²сек⁻¹. Измерения интенсивности света вели с помощью железооксалатного актинометра.

Так как объем летучих продуктов при фотолизе составлял всего лишь несколько сотых долей см³, для измерения их давления был использован чувствительный датчик [9], связанный с записывающим прибором ДСР-1-01.

При расчетах квантовых выходов фотопроцессов обычно считают интенсивность поглощения света $I_a=\text{const}$. Однако в действительности I_a почти всегда меняется, что связано чаще всего с химическими превращениями исходной структуры, с распадом старых и возникновением новых хромофорных групп. В нашем случае I_a при облучении также не остава-

* Авторы выражают благодарность П. М. Валецкому с сотрудниками за синтез образца блок-сополимера.

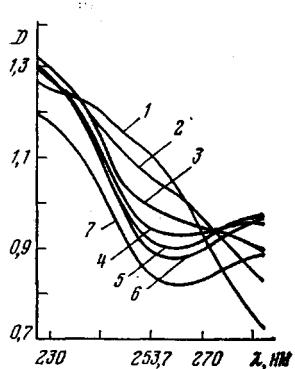


Рис. 1

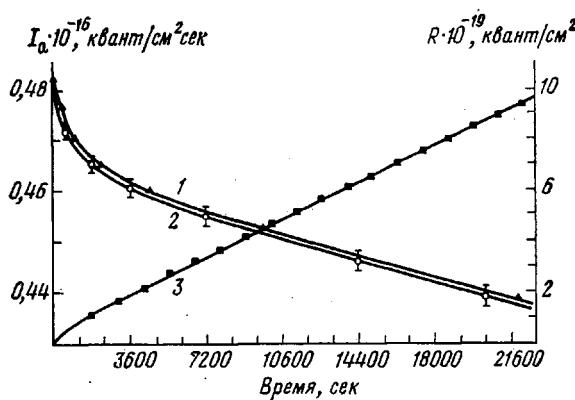


Рис. 2

Рис. 1. Электронный спектр «Силара 10 : 100» и его изменение со временем облучения в вакууме монохроматическим светом с длиной волны 253,7 нм

Экспозиция: 0 (1), 5 (2), 15 (3), 35 (4), 75 (5), 165 (6), 365 (7) мин. Твердая фаза, толщина слоя, измеренная оптиметром ИКВ-3, $0,6 \pm 0,2$ мм, исходный вакуум 10^{-5} тор

Рис. 2. Экспериментальная (1) и расчетные (2, 3) зависимости интенсивности I_a (1, 2) и дозы R (3) поглощенного света от времени облучения для блок-сополимера «Силар 10 : 100»

лась постоянной. Как видно из рис. 1, под действием монохроматического света оптическая плотность D слоя за 365 мин. облучения уменьшается ~ на 23%, что соответствует росту пропускания на ~7%.

Кинетическая кривая зависимости I_a от времени экспозиции представлена на рис. 2. Так как $I_a \neq \text{const}$, доза радиации R , полученная полимером, не может быть рассчитана по формуле $R = I_a \cdot t$. Для расчета полной дозы необходимо было проинтегрировать функцию, графиком которой является экспериментальная кривая в граничных временных пределах.

Проведенный анализ показал, что экспериментальная кинетическая кривая достаточно корректно описывается зависимостью вида: $y = A \exp(ax+bx^2)$. Однако из-за трудности интегрирования подобного выражения в элементарных функциях пришлось отказаться от этих функций и разбить весь временной интервал (0–21 900 сек) на 18 участков: 0–1800, 1800–3000, ..., 21 000–21 900 сек. Экспериментальный график в этом случае описывался зависимостью вида $y = A \exp(ax)$, со своим коэффициентом « a » для каждого промежутка времени.

Полную дозу поглощенного света находили по формуле

$$R = A \int_{t_1}^{t_2} \exp(at) dt. \quad \text{Рассчитанная таким образом полная доза радиации,}$$

поглощенная полимером за время облучения, $R = (9,4 \pm 0,1) \cdot 10^{19}$ квант $\cdot \text{см}^{-2}$. Ошибка приближения не превышает 2% от экспериментального значения.

Анализ летучих продуктов фотолиза вели методом газовой хроматографии. Интегральный квантовый выход конкретного газа под действием света с длиной волны 253,7 нм $\Phi_r^{253,7}$ рассчитывали из комбинированного выражения, составленного на основе формулы Менделеева – Клапейрона, с приведением объема летучих продуктов к нормальным условиям

$$\Phi_r^{253,7} = \frac{273,2 \cdot p \cdot V \cdot \text{об. \%} \cdot N}{760(273,2 + t) \cdot 22,4 \cdot S \cdot R \cdot 100},$$

где p – конечное давление в камере облучения, тор; S – площадь образца, см^2 ; R – доза радиации, $\lambda=253,7$ нм, поглощенная 1 см^2 образца за время облучения, $\text{квант} \cdot \text{см}^{-2}$; t – температура, $^{\circ}\text{C}$; N – число Авогадро.

Условия и результаты газохроматографического анализа * и расчета квантовых выходов летучих продуктов фотолиза «Силара 10 : 100»

Анализируемый газ	Температура колонки, °C	Материал насадки	Газ-носитель	Время удерживания, мин	Объем-% ный	Интегральный квант выхода за 365 мин. $\Phi_T^{253,7}$
H ₂	25	Молекулярные сита	Ar	1,45	0,5	0,03·10 ⁻⁵
CO	53	35–60 меш	He	7,50	7,3	0,50·10 ⁻⁵
CH ₄	25		Ar	7,77	4,8	0,30·10 ⁻⁵
C ₂ H ₆	25	Поропак Q	He	3,15	0,7	0,05·10 ⁻⁵
CO ₂	47	100–120 меш	He	2,00	64,5	4,50·10 ⁻⁵
Неидентифицированные продукты	—	—	—	—	22,2	—

* Хроматограф «Цвет 104», длина колонки 1 м, диаметр 3 мм, скорость газа-носителя 30 см³/мин, детектор-катарометр.

Условия и результаты анализа летучих продуктов и расчета квантовых выходов приведены в таблице.

Определение квантовых выходов летучих продуктов фотодеструкции силикансановых полимеров проводили и ранее. Так, в работе [3] было показано, что квантовый выход CH₄ и C₂H₆ при фотолизе жидких полидиметил-полиметилфенилсилоксановых смесей $\Phi_{\text{CH}_4}=0,61 \cdot 10^{-5}$ и $\Phi_{\text{C}_2\text{H}_6}=0,12 \cdot 10^{-5}$. Механизм образования этих газов при фотолизе «Силара 10 : 100» должен быть аналогичен механизму их образования при фотолизе указанных полимерных смесей.

Интересно отметить, что квантовые выходы CH₄ и C₂H₆ при фотолизе «Силара 10 : 100» (таблица) практически совпадают с вышеупомянутыми.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Л. Жужков, Н. Н. Бабинов, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 6, 56, 1965.
2. A. D. Delman, M. Landy, B. B. Simms, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3375, 1969.
3. S. Siegel, R. J. Champetier, A. R. Calloway, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2107, 1966.
4. S. Siegel, H. Judeikis, J. Chem. Phys., 43, 343, 1965.
5. H. G. Kuivala, P. L. Maxfield, Inorgan. Nucl. Chem. Letters, 1, 29, 1965.
6. Э. Е. Сайд-Галиев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 2302, 1974.
7. Э. Е. Сайд-Галиев, В. В. Родз, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A13, 2466, 1971.
8. Э. Е. Сайд-Галиев, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1974.
9. Э. Е. Сайд-Галиев, Э. И. Граковский, Е. Р. Форер, В. В. Родз, ЦНИИТЭНефтехим., 1972, 8, 40.

УДК 541.(64+15):542.943

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТРАДИАЦИОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

*Хрулевая Е. Г., Горелик Б. А., Иванов А. И.,
Семененко Э. И.*

Воздействие ионизирующего излучения на полиолефины приводит к ряду радиационно-химических превращений в полимерной матрице [1–3]; основными из них являются спивка, деструкция, трансформация двойных связей [4]. В присутствии кислорода наблюдается интенсивное радиационное окисление, проходящее по радикальному механизму [5, 6].